Relaxationszeiten für die Umorientierung von Quecksilberatomen im metastabilen 6^3P_2-Zustand durch Stöße

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von

Max Baumann

aus Neckarsulm

1963

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG, Würzburg

7489

Tag der mündlichen Prüfung: 24. 1. 1963

Dekan: Professor Dr. K. G. GRELL

1. Berichterstatter: Professor Dr. H. KRÜGER

2. Berichterstatter: Professor Dr. W. BRAUNBEK

Sonderdruck aus

Zeitschrift für Physik, Bd. 173, S. 519—532 (1963)

Springer-Verlag · Berlin · Göttingen · Heidelberg

Zeitschrift für Physik 173, 519–532 (1963)

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Tübingen

Relaxationszeiten für die Umorientierung von Quecksilberatomen im metastabilen $6\,^3P_2$-Zustand durch Stöße

Von

MAX BAUMANN

Mit 12 Figuren im Text

(Eingegangen am 21. Dezember 1962)

From the linewidth of the radiofrequency resonance between the Zeeman levels of the 6^3P_2 state the lifetime T_m of the metastable Hg atoms in a certain magnetic sublevel was derived as a function of the Hg vapour pressure. The lifetime of the metastable state $T(6^3P_2)$ was determined under the same experimental conditions by optical absorption measurements. In the pressure range from $2 \cdot 10^{-3}$ to $2.4 \cdot 10^{-2}$ mm Hg $T(6^3P_2)$ was longer than T_m by one to two orders of magnitude. This result means that T_m is only dependent on disorienting collisions and is practically not affected by the collisional destruction of the metastable state. Thus T_m is the relaxation time for the disorientation of the metastable atoms by collisions. The pressure dependence of the relaxation time indicates that the disorientation is achieved by two-body collisions with ground state Hg atoms. The disorientation cross section was found to be $(2.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-14}$ cm^2.

I. Einleitung

Das Problem der Relaxationszeiten und Wirkungsquerschnitte für die Umorientierung von Atomen in einem äußeren Magnetfeld durch Stöße tauchte zuerst im Zusammenhang mit der Depolarisation der Resonanzfluoreszenz bei Quecksilber und Natrium auf und war Gegenstand mehrerer experimenteller und theoretischer Untersuchungen[1–4]. In einigen neueren Arbeiten[5–7], wurde gezeigt, daß die früher gefundenen anomal großen Wirkungsquerschnitte für die Umorientierung angeregter Atome durch Stöße mit *artgleichen* Atomen in Wirklichkeit durch die schon bei geringen Teilchendichten auftretende Strahlungsdiffusion vorgetäuscht waren und keinen Aufschluß über die eigentlichen Stoßquerschnitte gaben.

[1] KEUSSLER, V. v.: Ann. Physik **82**, 793 (1927).

[2] HANLE, W.: Z. Physik **41**, 164 (1927).

[3] HANLE, W., u. K. LARCHÉ: Z. Physik **85**, 548 (1933).

[4] Weitere Literaturangaben in PRINGSHEIM, P.: Fluorescence and Phosphorescence, S. 102—108. New York: Interscience Publishers Inc. 1949.

[5] GUIOCHON, M. A., J. E. BLAMONT et J. BROSSEL: J. phys. radium **18**, 99 (1957).

[6] ERMISCH, W., u. R. SEIWERT: Ann. Physik (7) **2**, 393 (1959).

[7] SEIWERT, R., u. W. ERMISCH: Ann. Physik (7) **5**, 4 (1959).

Die Entwicklung der Hochfrequenz(künftig abgekürzt HF)-Spektroskopie eröffnete die Möglichkeit, derartige Wirkungsquerschnitte und Relaxationszeiten aus der Linienbreite von HF-Übergängen zu ermitteln. Im Unterschied zu den früheren Messungen können dabei auch Terme untersucht werden, bei denen die Strahlungsdiffusion die Ergebnisse nicht beeinflussen kann. So wird in der vorliegenden Arbeit über eine Messung der Relaxationszeit und des Wirkungsquerschnitts für die Umorientierung der geraden Quecksilberisotope im metastabilen $6\,^3P_2$-Zustand durch Stöße mit Quecksilberatomen im Grundzustand berichtet*.

Die Messungen wurden in folgender Weise durchgeführt: Aus der Linienbreite der HF-Resonanz zwischen den Zeeman-Termen des $6\,^3P_2$-Zustandes konnte für die metastabilen Atome die Lebensdauer T_m in einem bestimmten Zeeman-Niveau ermittelt werden. Die Lebensdauer T_m hängt von der Wahrscheinlichkeit der Relaxationsprozesse ab, bei denen die metastabilen Atome durch Stöße umorientiert werden. Solche Relaxationsvorgänge werden durch Übergänge zwischen den Zeeman-Niveaus des metastabilen Zustandes gekennzeichnet. Außerdem kann T_m auch von Stoßprozessen beeinflußt werden, die eine Zerstörung des metastabilen Zustandes zur Folge haben. Dieser Einfluß ließ sich dadurch ermitteln, daß die Lebensdauer des metastabilen Zustandes $T(6\,^3P_2)$ unter den gleichen experimentellen Bedingungen, wie sie bei der Bestimmung von T_m vorlagen, gemessen wurde. Aus den beiden Meßwerten für T_m und $T(6\,^3P_2)$ ergab sich dann die gesuchte Relaxationszeit für die Umorientierung.

II. Bestimmung der Lebensdauer T_m in einem Zeeman-Niveau des metastabilen Zustandes

1. Beschreibung der Meßmethode. Die Lebensdauer T_m in einem bestimmten Zeeman-Niveau ergab sich aus der Linienbreite der HF-Resonanz zwischen den Zeeman-Termen des metastabilen $6\,^3P_2$-Zustandes. Der Nachweis der HF-Übergänge erfolgte nach einer von Dehmelt[8] angegebenen Methode: In Fig. 1 ist ein Ausschnitt aus dem Termschema der geraden** Quecksilberisotope in einem schwachen Magnetfeld dargestellt. Der metastabile $6\,^3P_2$-Zustand wird vom Grundzustand aus durch Elektronenstoßanregung besetzt. Die Stoßanregung durch Elektronen mit einheitlicher Geschwindigkeit parallel zum äußeren Magnetfeld und einer Energie wenig oberhalb der Anregungsschwelle bevorzugt im allgemeinen Übergänge mit $\Delta m = 0, \pm 1$ gegenüber solchen

* Auszugsweise vorgetragen auf der „International Conference on Optical Pumping" in Heidelberg, April 1962.

** Die HF-Resonanz zwischen den Zeeman-Termen wurde nur für die geraden Isotope im natürlichen Isotopengemisch beobachtet.

[8] Dehmelt, H. G.: Phys. Rev. **103**, 1125 (1956).

Übergängen, bei denen sich die magnetische Quantenzahl m um größere Beträge ändert. Diese experimentell längst bekannte Tatsache ist schon auf Grund einfacher Drehimpulsbetrachtungen verständlich[9,10] und ist auch in Übereinstimmung mit dem Ergebnis einer genaueren theoretischen Behandlung des Problems [11,12]. Bei der Anregung des $6\,^3P_2$-Terms werden also die Zeeman-Niveaus $m=0, \pm 1$ vorzugsweise besetzt. Damit sind Besetzungsunterschiede zwischen den Zeeman-Niveaus entstanden, und so ist die Voraussetzung für ein HF-Resonanzexperiment geschaffen. Durch ein HF-Magnetfeld H_1, das senkrecht zum konstanten Magnetfeld H gerichtet ist, können im Fall der Resonanz magnetische Dipolübergänge zwischen den Zeeman-Termen induziert und die Besetzungsunterschiede verringert werden. Die Umbesetzungen durch das HF-Magnetfeld lassen sich durch ihren Einfluß auf die Absorption polarisierter optischer Strahlung, die einem Übergang vom $6\,^3P_2$-Zustand zu einem höheren Term entspricht, nachweisen: Wenn das eingestrahlte Licht parallel zum äußeren Magnetfeld linear polarisiert ist, so gilt für die Absorption der grünen Hg-Linie $\lambda = 5461$ Å ($6\,^3P_2 - 7\,^3S_1$) die Auswahlregel $\Delta m = 0$. Die Strahlung kann also nur von solchen metastabilen Atomen absorbiert werden, die sich in den Zeeman-Niveaus $m=0, \pm 1$ befinden; von den Niveaus $m = \pm 2$ aus kann keine Absorption erfolgen. Durch magnetische Dipolübergänge zwischen den Zeeman-Termen werden die nicht absorbierenden $m = \pm 2$-Terme besetzt auf Kosten der absorbierenden $m=0, \pm 1$-Niveaus. Dies bedeutet eine Abnahme der Absorption. Die Beobachtung der Intensität des durchgehenden Lichtes als Funktion der magnetischen Feldstärke H bei fester Frequenz des magnetischen HF-Feldes ergibt die HF-Resonanzlinie.

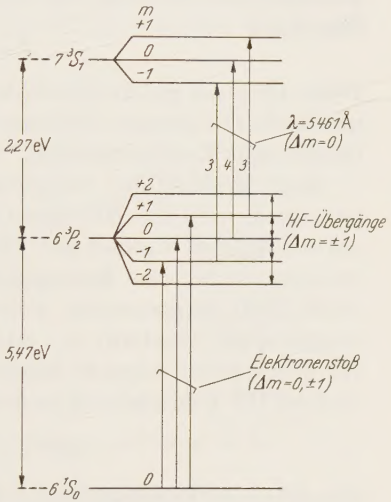

Fig. 1. Ausschnitt aus dem Termschema der geraden Quecksilberisotope im schwachen Magnetfeld mit den für das Resonanzexperiment wichtigen Übergängen. (Ordinate nicht maßstabsgerecht)

[9] Skinner, H. W. B.: Proc. Roy. Soc. (London) A **112**, 642 (1926).

[10] Skinner, H. W. B., and E. T. S. Appleyard: Proc. Roy. Soc. (London) A **117**, 224 (1928).

[11] Oppenheimer, J. R.: Z. Physik **43**, 27 (1927).

[12] Bethe, H.: Handbuch der Physik, Bd. 24, Teil I, S. 508. Berlin: Springer 1933.

Wenn man von äußeren Störeinflüssen wie Magnetfeldinhomogenitäten oder magnetischen Wechselstreufeldern absieht, wird die Linienbreite der HF-Resonanzkurve durch die endliche Lebensdauer des metastabilen Atoms in einem bestimmten Zeeman-Term T_m und durch die Stärke des HF-Magnetfeldes H_1 bestimmt. Nur wenn die Amplitude des HF-Feldes so klein gewählt wird, daß die Übergangswahrscheinlichkeit für die induzierten magnetischen Dipolübergänge klein gegen die reziproke Lebensdauer der metastabilen Atome in einem bestimmten Zeeman-Term ist, hängt die Linienbreite allein von T_m ab, und es gilt die Beziehung

$$T_m = 2/\gamma \, \Delta H_0 . \tag{1}$$

Dabei ist γ der gyromagnetische Faktor und ΔH_0 die von der Energieunschärfe der Zeeman-Niveaus infolge ihrer endlichen Lebensdauer T_m herrührende Restlinienbreite.

Eine Messung bei so geringer HF-Feldstärke ist aber praktisch unmöglich, weil das HF-Signal zu klein wird (vgl. Fig. 6). Daher ist es notwendig, den Einfluß der HF-Feldstärke H_1 auf die Linienbreite zu erfassen, damit eine Extrapolation der Linienbreite auf die HF-Feldstärke Null vorgenommen werden kann. Es zeigte sich bei den Messungen (vgl. Abschnitt 3), daß im ganzen Bereich der verwendeten HF-Feldstärken folgende Beziehung zwischen der Halbwertsbreite ΔH und der HF-Feldstärke H_1 besteht:

$$\Delta H^2 = \Delta H_0^2 + \text{const} \cdot H_1^2 . \tag{2}$$

Durch lineare Extrapolation auf die HF-Feldstärke Null ergibt sich das Quadrat der Restbreite ΔH_0, aus der nach Gl. (1) die Lebensdauer T_m ermittelt werden kann.

Eine Berechnung der Linienform und Linienbreite in Abhängigkeit von der HF-Feldstärke, wie sie etwa von Bitter und Brossel[13] für das Doppelresonanzexperiment am $6\,^3P_1$-Term des Quecksilbers durchgeführt wurde, wobei sich für schwache HF-Einstrahlung gerade die Beziehung (2) ergab, bietet in unserem Fall erhebliche Schwierigkeiten. Die genannten Autoren konnten die Relaxationsvorgänge zwischen den Zeeman-Niveaus des angeregten Zustandes wegen der geringen Lebensdauer des $6\,^3P_1$-Terms völlig außer acht lassen. Bei einem langlebigen Zustand wie dem metastabilen $6\,^3P_2$-Term sind jedoch alle Zeeman-Niveaus durch die Relaxationsprozesse miteinander verknüpft. Dies führt zu unübersichtlichen Ansätzen für die Änderung der Besetzungszahlen der einzelnen Zeeman-Niveaus unter dem Einfluß des magnetischen HF-Feldes.

2. Experimentelle Anordnung. Fig. 2 zeigt das Schema des experimentellen Aufbaus.

[13] Bitter, F., and J. Brossel: Phys. Rev. **86**, 308 (1952).

Als *Lichtquelle* für die grüne Hg-Linie diente eine elektrodenlose HF-Ringentladung in einem abgezogenen Duranglasgefäß, das einen Quecksilbertropfen und etwa 0,1 Torr Neon als Trägergas enthielt. Das Licht dieser Lampe wurde durch ein Polarisationsfilter linear polarisiert und nach dem Durchgang durch die Absorptionsröhre auf eine Photozelle (Valvo 90 AV) fokussiert. Durch ein Farbfilter wurde die Linie $\lambda = 5461$ Å vom übrigen Spektrum getrennt.

In der *Absorptionsröhre* wurden die metastabilen Hg-Atome durch Elektronenstoß erzeugt. Das Elektrodensystem bestand aus einer etwa 2,5 cm² großen ebenen Oxydkathode und einer gleichgroßen Anode; der

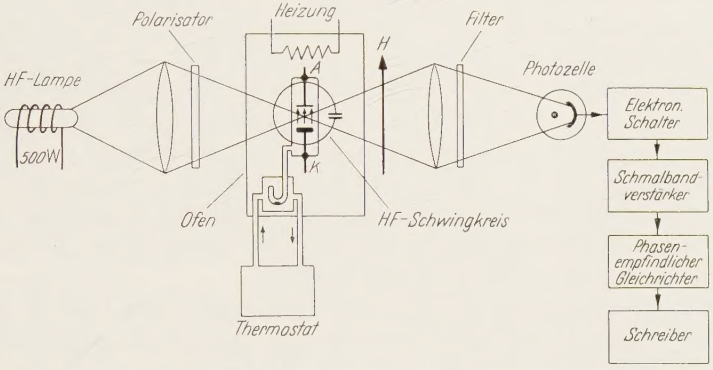

Fig. 2. Schematischer Plan der experimentellen Anordnung zur Messung von T_m

Abstand zwischen den beiden Elektroden betrug ungefähr 3 cm. Die Kathode wurde aus Kathoden-Nickel (Vacuumschmelze Hanau) angefertigt; als Material für die übrigen Metallteile wurde Tantal verwendet. Die Absorptionsröhre wurde an der laufenden Pumpe gut ausgeheizt, die Kathode aktiviert und die Elektroden durch Elektronenbeschuß entgast. Dann wurden in das Ansatzrohr einige Tropfen natürliches Quecksilber eindestilliert und die Röhre von der Pumpe abgezogen. Zum Entfernen von Restgasen, die beim Betrieb der Oxydkathode frei werden können, diente ein vorher ausgeheiztes Titan-Verdampfungsgetter.

Um während der Messungen jeweils einen bestimmten Hg-Dampfdruck zu haben, wurde die Temperatur des Quecksilbertropfens im Ansatz der Absorptionsröhre durch einen Thermostaten konstant gehalten. Dabei waren die übrigen Teile der Röhre durch einen elektrisch geheizten Ofen auf eine etwas höhere Temperatur als die des Quecksilbertropfens gebracht.

Bei der gewählten Elektrodengeometrie und einem Hg-Dampfdruck von 10^{-3} bis 10^{-1} mm Hg brennt zwischen den Elektroden eine Glimmentladung; die Elektronen erhalten ihre wesentliche Beschleunigung im Gebiet des Kathodenfalls dicht vor der Kathode und haben deshalb im

übrigen Anregungsraum praktisch die gleiche einheitliche Geschwindigkeit und Richtung[14]. Eine probeweise verwendete Dreielektrodenanordnung mit Kathode, Beschleunigungsgitter und Anode — der Anregungsraum zwischen Gitter und Anode war feldfrei — zeigte keinen Unterschied gegenüber der einfachen Zweielektrodenanordnung hinsichtlich der Erzeugung der metastabilen Atome und der Größe des HF-Signals. Für die Messungen wurde die Absorptionsröhre bei einem Strom von 20 mA und einer Anodenspannung von etwa 15 V betrieben. Unter diesen Bedingungen betrug die Absorption der Linie $\lambda = 5461$ Å etwa 15 bis 30% im Druckbereich von $1 \cdot 10^{-3}$ bis $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ mm Hg.

Das äußere *Magnetfeld H* parallel zur Richtung des Elektronenstrahls wurde durch ein Helmholtz-Spulenpaar von 45 cm Durchmesser erzeugt. Das Feld war über das Meßvolumen zwischen Kathode und Anode der Absorptionsröhre etwa auf 10^{-4} homogen[15]. Als Speisegerät für die Spulen diente ein geregeltes Gleichspannungsnetzgerät. Ein Teil des Spannungsreglerwiderstandes in dem Netzgerät wurde durch ein Helipot-Potentiometer ersetzt. Dieses konnte durch einen Synchronmotor mit geeigneter Untersetzung angetrieben und damit das Magnetfeld kontinuierlich linear durchgestimmt werden. Die Linearität der Felddurchstimmung war besser als die Meßgenauigkeit.

Das *HF-Magnetfeld* H_1 senkrecht zum konstanten Feld H wurde durch die Spule eines HF-Resonanzkreises erzeugt, die außerhalb der Absorptionsröhre angebracht war. Als HF-Generator wurde ein Meß-Sender verwendet, dessen Ausgangsspannung mit Hilfe einer Eichleitung in definierten Schritten abgeschwächt werden konnte. Die Messungen wurden bei einer festen Frequenz von 3,34 MHz durchgeführt, wobei das Magnetfeld H (etwa 1,6 Oe) durch die Resonanz durchgefahren wurde.

Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wurde ein *Modulationsverfahren* angewandt: Das HF-Feld wurde mit einer Frequenz von 32 Hz periodisch aus- und eingeschaltet und damit die als HF-Signal auftretende Absorptionsänderung der grünen Hg-Linie moduliert. Das von der Photozelle aufgenommene Resonanzsignal wurde mit einem Schmalbandverstärker verstärkt, dann phasenempfindlich gleichgerichtet und auf einem Schreiber registriert.

Bei den ersten Messungen zeigte es sich, daß die Heizströme der Kathodenheizung und der Ofenheizung trotz bifilarer Wicklung der Heizdrähte im Raum zwischen Kathode und Anode ein schwaches inhomogenes Magnetfeld verursachten, welches verbreiternd auf die Resonanzlinie einwirkte. Dieser Einfluß konnte auf folgende Weise völlig vermieden werden: Die Heizungen wurden mit einweggleichgerichtetem Wechselstrom betrieben. Ein elektronischer Schalter

[14] Langmuir, I.: Phys. Rev. **33**, 954 (1929).
[15] Bock, R.: Z. Physik **54**, 257 (1929).

zwischen Photozelle und Schmalbandverstärker sorgte dafür, daß das Resonanzsignal nur in den stromlosen Halbperioden gemessen wurde.

Eine weitere Ursache für Linienverbreiterungen waren magnetische Wechselfelder von 50 Hz und entsprechenden Oberwellen, die als Streufelder im ganzen Raum vorhanden waren und deren Komponenten in Richtung des konstanten Magnetfeldes H Amplituden bis 6 mOe aufwiesen. Da die Amplituden zeitlich nicht konstant waren, konnten die Streufelder nicht kompensiert werden. Es war eine Regelschaltung erforderlich, um die Wechselfelder wegzuregeln: Die in einer kleinen Meßspule unmittelbar neben der Absorptionsröhre von den Streufeldern induzierte Spannung wurde in einem Vorverstärker mit passendem Frequenzgang verstärkt und als Steuerspannung in den Regelteil des Stromversorgungsgerätes für die Helmholtz-Spulen gegeben. Der Regelkreis hatte für 50 Hz etwa 12fache Verstärkung, so daß die Amplitude des verbleibenden 50 Hz-Streufeldes kleiner als 0,5 mOe war. Dieses kleine Streufeld störte die Messungen nicht mehr.

Nach Beseitigung der beiden oben genannten Störeinflüsse wird noch eine restliche Linienverbreiterung durch die Inhomogenität des magnetischen Erdfeldes innerhalb des Raumes hervorgerufen. Die Inhomogenität des Erdfeldes betrug etwa 1,5 mOe über den Bereich des Meßvolumens zwischen Kathode und Anode (gemessen mit einer Mikrofeldgradientensonde der Fa. Förster, Reutlingen). Die dadurch verursachte geringe Linienverbreiterung liegt jedoch innerhalb der Meß- und Auswertefehler und kann die Meßergebnisse nicht entscheidend verfälschen.

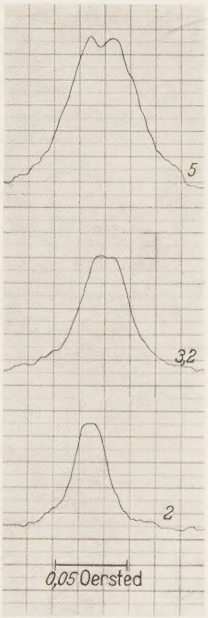

Fig. 3. Registrierkurven für verschieden starke HF-Einstrahlung. Die Parameterwerte an den Kurven geben die HF-Feldstärke in relativen Einheiten an (1 Einheit ≈ 2,2 mOe). Frequenz des HF-Feldes H_1: 3,34 MHz. Zeitkonstante der Registrierung: 1 sec

3. Meßergebnisse. Mit der beschriebenen Anordnung wurden die Resonanzlinien bei verschiedenen Werten des Hg-Dampfdruckes zwischen $2 \cdot 10^{-3}$ und $2{,}4 \cdot 10^{-2}$ mm Hg registriert. Der Dampfdruck wurde aus der gemessenen Thermostat-Temperatur berechnet[16]. Für jeden Dampfdruckwert wurden Registrierkurven bei verschiedenen HF-Feldstärken aufgenommen. Ein relatives Maß für die HF-Feldstärke war die Spannung an dem HF-Schwingkreis, die mit Hilfe der Eichleitung zwischen Generator und Schwingkreis eingestellt wurde. Als Beispiel zeigt Fig. 3 einige Registrierkurven für verschieden starke HF-Einstrahlung.

[16] D'Ans, J., u. E. Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, S. 865. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1949.

Mit zunehmender HF-Feldstärke nimmt die Breite der HF-Linien zu; die Amplitude nähert sich einem Sättigungswert. Zugleich tritt eine charakteristische Einsattelung in der Linienmitte auf. Die von der Änderung der Absorption der grünen Hg-Linie bei HF-Sättigung herrührende Änderung des Photostromes betrug bei einer Teilchendichte der Hg-Atome von $6{,}5 \cdot 10^{13}$ cm^{-3} etwa 10^{-3} der Primärintensität.

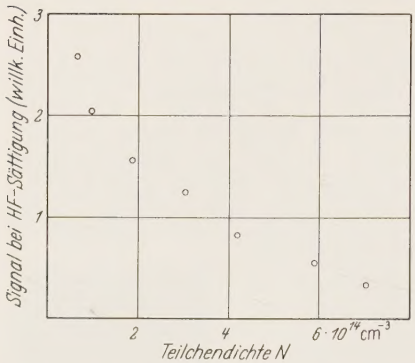

Fig. 4. Größe des Resonanzsignals bei HF-Sättigung als Funktion der Teilchendichte N in der Absorptionsröhre

Die Signalamplitude zeigte eine starke Abhängigkeit vom Hg-Dampfdruck in der Absorptionsröhre. In Fig. 4 ist die Größe des Sättigungssignals in willkürlichen Einheiten als Funktion der Teilchendichte aufgetragen. Die starke Abnahme mit zunehmender Teilchendichte ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Elektronen in der Absorptionsröhre in zunehmendem Maße elastische Stöße mit den Hg-Atomen erleiden ehe ein Anregungsprozeß stattfindet. Durch die elastischen Stöße geraten die Elektronen aus der Richtung, und als Folge treten bei der Anregung geringere Besetzungsunterschiede zwischen den verschiedenen Zeeman-Niveaus des metastabilen $6\,{}^3P_2$-Zustandes auf. Dies wirkt sich unmittelbar als eine Abnahme der Signalgröße aus.

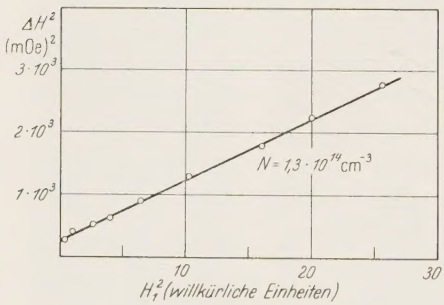

Fig. 5. Darstellung des linearen Zusammenhanges zwischen ΔH^2 und H_1^2 für eine Meßreihe bei der Teilchendichte $N = 1{,}3 \cdot 10^{14}$ cm^{-3}

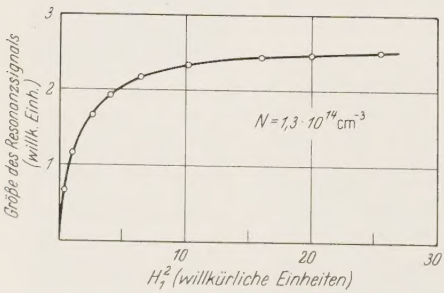

Fig. 6 Größe des Resonanzsignals in Abhängigkeit von der HF-Feldstärke (Teilchendichte $N = 1{,}3 \cdot 10^{14}$ cm^{-3})

Zur Bestimmung der Lebensdauer T_m muß die schon in Abschnitt 1 erwähnte Extrapolation der HF-Linienbreite auf die HF-Feldstärke Null durchgeführt werden. Als Beispiel ist in Fig. 5 für eine Meßreihe der durch die Gl. (2) ausgedrückte lineare Zusammenhang zwischen ΔH^2 und H_1^2 dargestellt. Zur Kennzeichnung des relativ weiten Gültigkeits-

bereiches der Beziehung (2) ist außerdem in Fig. 6 die Größe des Resonanzsignals in willkürlichen Einheiten als Funktion von H_1^2 aufgetragen. Man erkennt, daß die Gl. (2) nicht nur für kleine Werte der HF-Feldstärke H_1 gilt, sondern daß sie auch noch im Bereich der beginnenden HF-Sättigung den Zusammenhang zwischen der Halbwertsbreite ΔH und der HF-Feldstärke H_1 richtig wiedergibt.

Fig. 7 zeigt einige Extrapolationsdiagramme für verschiedene Werte der Teilchendichte. Dabei sind die Absolutwerte der HF-Feldstärke für die verschiedenen Teilchendichten nicht direkt vergleichbar, was in den unterschiedlichen Steigungen der Geraden zum Ausdruck kommt. Die eingetragenen Fehlergrenzen entsprechen dem mittleren quadratischen Fehler. Durch lineare Extrapolation auf die HF-Feldstärke Null kann die Restbreite ΔH_0 und daraus T_m für jede Teilchendichte ermittelt werden.

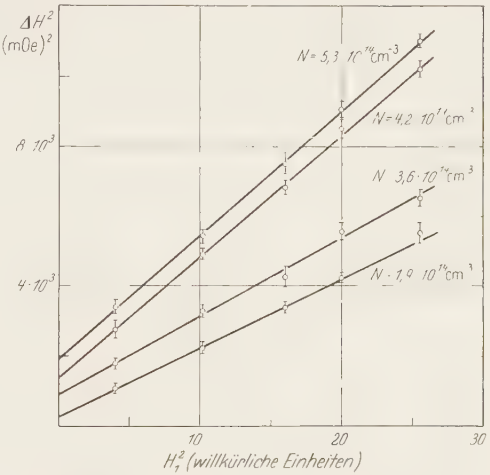

Fig. 7. Extrapolationsdiagramme für einige Teilchendichten N. Die eingetragenen Fehlergrenzen entsprechen dem mittleren quadratischen Fehler

In Fig. 8 ist die Restbreite ΔH_0 in Abhängigkeit von der Teilchendichte dargestellt. Die Fehlergrenzen geben die Streuung der extrapolierten Werte für ΔH_0 an. Von den drei Werten für die kleinsten Teilchendichten abgesehen, wächst ΔH_0 proportional zur Teilchendichte N an. Dementsprechend nimmt T_m umgekehrt proportional zur Teilchendichte ab. In Fig. 9 ist T_m als Funktion der Teilchendichte aufgetragen.

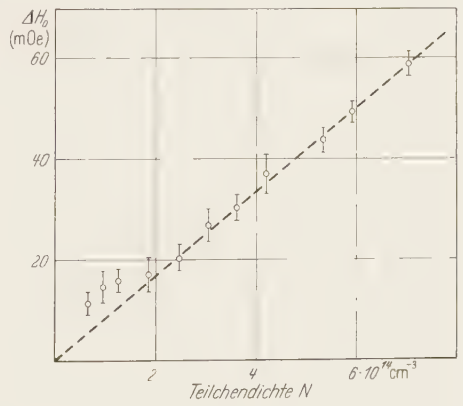

Fig. 8. Restbreite ΔH_0 als Funktion der Teilchendichte N in der Absorptionsröhre

Die Linienverbreiterung, welche die Abweichung der Werte für ΔH_0 bei geringer Teilchendichte verursacht (s. Fig. 8), kann folgendermaßen

erklärt werden: Durch die Metallteile der Absorptionsröhre wird das HF-Magnetfeld inhomogen verzerrt. Die statistische Bewegung der metastabilen Atome in diesem inhomogenen HF-Magnetfeld bedingt eine Linienverbreiterung [17]. Diese Verbreiterung wird aber erst dann merklich, wenn die freie Weglänge so groß ist, daß die metastabilen Atome innerhalb der Zeit T_m eine beträchtliche örtliche Änderung der HF-Feldstärke erleben. Dies ist erst bei hinreichend kleinen Teilchendichten der Fall.

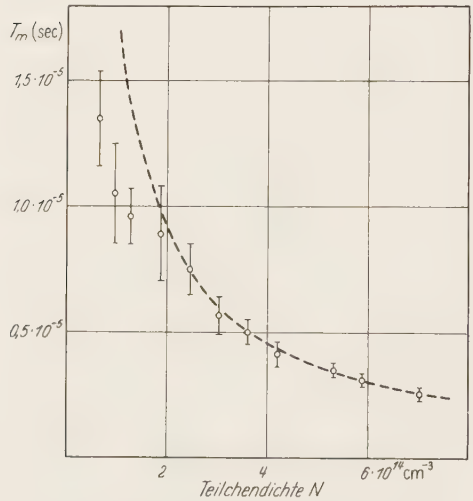

Fig. 9. Lebensdauer T_m in Abhängigkeit von der Teilchendichte N. Die eingezeichnete Kurve (T_m prop. $1/N$) entspricht der in Fig. 8 eingetragenen Geraden

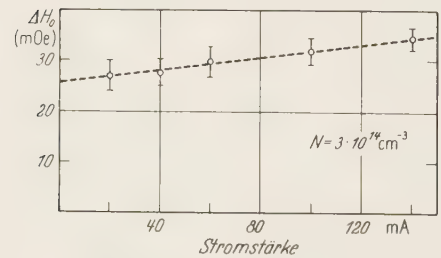

Fig. 10. Abhängigkeit der Restbreite ΔH_0 von der Stromstärke in der Absorptionsröhre. (Teilchendichte $N = 3 \cdot 10^{14}$ cm^{-3})

Im Verlauf der Untersuchungen stellte es sich heraus, daß die extrapolierte Restbreite ΔH_0 von der Stromstärke I in der Anregungsröhre abhängig war. In Fig. 10 ist der Zusammenhang zwischen ΔH_0 und der Stromstärke I dargestellt. Die Verbreiterung der Linie kann auf das inhomogene Eigenmagnetfeld der Glimmentladung in der Absorptionsröhre zurückgeführt werden. Aus Fig. 10 ist zu entnehmen, daß die auf $I=0$ extrapolierte Restbreite noch innerhalb der Fehlergrenzen der für $I = 20$ mA ermittelten Breite ΔH_0 liegt. Deshalb wurden die obigen Messungen alle bei einer Entladungsstromstärke von 20 mA durchgeführt und von einer Extrapolation auf $I=0$ abgesehen.

III. Bestimmung der Lebensdauer des metastabilen Zustandes $T(6\,^3P_2)$

Wie schon einleitend bemerkt wurde, liefert die unter II. beschriebene Messung der Lebensdauer T_m nicht unmittelbar die Relaxationszeit für die Umorientierung durch Stöße, weil T_m auch von der Wahrscheinlichkeit einer Zerstörung des metastabilen Zustandes durch Stoßprozesse

[17] Millman, S.: Phys. Rev. **55**, 628 (1939).

beeinflußt wird. Zur Untersuchung dieses Einflusses ist eine Messung der Lebensdauer des metastabilen Zustandes $T(6\,^3P_2)$ unter denselben experimentellen Bedingungen wie bei der Messung von T_m erforderlich.

Eine einfache Möglichkeit zur Messung von $T(6\,^3P_2)$ ist die folgende: Die Erzeugung von metastabilen Atomen in der Absorptionsröhre wird unterbrochen, indem die Glimmentladung in der Röhre rasch abgeschaltet wird. Daraufhin nimmt die Zahl n der im cm^3 vorhandenen metastabilen Atome nach einer Exponentialfunktion

$$n(t) = n_0 \cdot \exp\left(-t/T(6\,^3P_2)\right) \tag{3}$$

ab, sofern das Verschwinden der metastabilen Atome aus dem Beobachtungsraum nur durch Diffusion und durch Vernichtungsstöße mit Atomen im Grundzustand erfolgt, während Stoßprozesse zwischen den metastabilen Atomen wegen ihrer geringen Dichte zu vernachlässigen sind[18]. Gleichzeitig nimmt auch die Absorption der grünen Hg-Linie $\lambda = 5461$ Å mit derselben Zeitkonstanten ab. Somit kann aus der Abklingkurve der Absorption nach dem Abschalten der Glimmentladung in der Absorptionsröhre unmittelbar die Lebensdauer $T(6\,^3P_2)$ bestimmt werden.

Der experimentelle Aufbau war derselbe wie in Fig. 2. Es wurde nur die Polarisationsfolie entfernt und die Photozelle durch einen Multiplier (RCA 1 P 21) mit vorgeschaltetem Monochromator ersetzt. Das Multiplier-Signal wurde über einen Kathodenfolger auf die Vertikalablenkplatten eines Kathodenstrahloszillographen gegeben. Eine mit der Absorptionsröhre in Serie geschaltete Leistungspentode, die von einem Schmitt-Trigger angesteuert wurde, unterbrach den Strom durch die Absorptionsröhre. Die Schaltzeit betrug etwa 10^{-6} sec, d.h. nach dieser Zeit wurden keine metastabilen Atome mehr durch direkte Elektronenstoßanregung erzeugt. Die Abklingzeit der von der Glimmentladung in der Absorptionsröhre emittierten Hg-Linien war für alle Linien im Sichtbaren und nahen UV bei allen verwendeten Dampfdrucken kleiner als $5 \cdot 10^{-6}$ sec. Dies bedeutet, daß nach dem Ablauf dieser Zeit auch durch optische Übergänge von höheren Niveaus her keine metastabilen Atome mehr nachgeliefert werden können. Damit war sichergestellt, daß mit der beschriebenen Anordnung wirklich die Abklingzeit der Absorption der grünen Hg-Linie ohne Störung durch die endliche Abschaltzeit der Glimmentladung gemessen werden konnte, sofern die Abklingzeit $T(6\,^3P_2)$ wesentlich länger als 10^{-5} sec war.

Zur Aufnahme der Abklingkurven wurde die Zeitablenkung des Oszillographen mit dem Abschaltimpuls der Glimmentladung periodisch getriggert (62 Hz) und das Oszillographenbild zur weiteren Auswertung

[18] Phelps, A.V., and J.P. Molnar: Phys. Rev. **89**, 1202 (1953).

photographiert. Fig. 11 zeigt als Beispiel das Ansteigen der Intensität und damit zugleich das Abklingen der Absorption der grünen Hg-Linie nach dem Abschalten der Glimmentladung in der Absorptionsröhre.

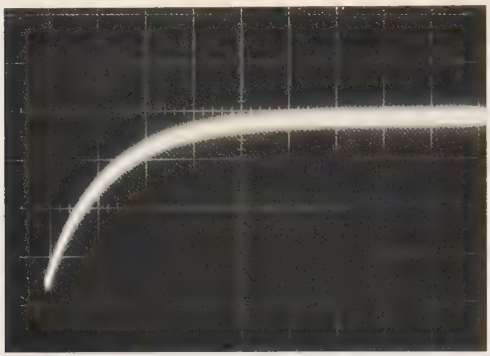

Fig. 11. Anstieg der Intensität der Hg-Linie $\lambda = 5461$ Å nach dem Abschalten der Glimmentladung in der Absorptionsröhre. Teilchendichte: $3 \cdot 10^{14}$ cm^{-3}. Zeitablenkung: $2 \cdot 10^{-4}$ sec pro cm

Fig. 12. Lebensdauer $T(6^3P_2)$ aus dem Abklingen der Absorption der Linie $\lambda = 5461$ Å als Funktion der Teilchendichte N

Derartige Kurven wurden im Bereich zwischen $2 \cdot 10^{-3}$ und $2{,}4 \cdot 10^{-2}$ mm Hg aufgenommen und jeweils $T(6\,^3P_2)$ ermittelt. Die Zeitablenkung des Oszillographen war mit einer Frequenzdekade geeicht. In Fig. 12 ist die Lebensdauer $T(6\,^3P_2)$ in Abhängigkeit von der Teilchendichte aufgetragen. Die angegebenen Fehlergrenzen entsprechen der Streuung der Werte bei der graphischen Auswertung der Oszillogramme.

Die Zunahme der Lebensdauer $T(6\,^3P_2)$ mit wachsender Teilchendichte kann dadurch erklärt werden, daß die Zerstörung der metastabilen Atome vorwiegend durch Stöße mit den Wänden des Gefäßes erfolgt, während Stöße zwischen den Atomen viel weniger wirkungsvoll sind. Eine Zunahme der Teilchendichte ist dann gleichbedeutend mit einer Abschirmung der metastabilen Atome gegen die Wände. Der Grenzwert von $T(6\,^3P_2)$ für kleine Teilchendichte entspricht ungefähr der freien Flugzeit zur Wand. Natürlich ist bei entsprechend hohem Dampfdruck wieder eine Abnahme der Lebensdauer zu erwarten, weil dann die Stöße zwischen den Atomen so häufig werden, daß trotz des geringen Wirkungsquerschnittes die Wahrscheinlichkeit der Vernichtung der metastabilen Atome durch Stöße groß wird.

IV. Relaxationszeiten und Wirkungsquerschnitt für die Umorientierung durch Stöße

Ein Vergleich der gemessenen Werte für T_m und $T(6\,^3P_2)$ von Fig. 9 und 12 zeigt, daß in dem untersuchten Bereich der Teilchendichte die Lebensdauer der metastabilen Atome in einem bestimmten Zeeman-Niveau um eine bis zwei Größenordnungen kürzer ist als die Lebensdauer des metastabilen Feinstrukturterms $T(6\,^3P_2)$. Da T_m nur geringfügig vom Strom durch die Absorptionsröhre abhängt (vgl. Fig. 10), so ist es unerheblich, daß bei der Messung von T_m in der Absorptionsröhre eine Glimmentladung brannte, während $T(6\,^3P_2)$ nach dem Abschalten der Entladung ermittelt wurde. Der große Unterschied zwischen T_m und $T(6\,^3P_2)$ zeigt, daß die Zerstörung der metastabilen Atomzustände durch Stöße praktisch keinen Einfluß auf die Lebensdauer T_m in einem bestimmten Zeeman-Niveau hat. T_m ist somit identisch mit der Relaxationszeit für die Umorientierung durch Stöße. Aus der Abhängigkeit von der Teilchendichte ($1/T_m$ prop. N) kann geschlossen werden, daß die Relaxation in dem betrachteten Bereich der Teilchendichte durch einfache Stöße zwischen den metastabilen Hg-Atomen und den Hg-Atomen im Grundzustand erfolgt.

Der Wirkungsquerschnitt für diesen Prozeß läßt sich mit Hilfe der Gleichung

$$\frac{1}{T_m} = \sqrt{2}\, N \sigma \bar{c} \tag{4}$$

N = Teilchendichte
σ = Wirkungsquerschnitt
$\bar{c}$ = mittlere therm. Geschwindigkeit der Atome

berechnen und ergibt sich zu

$$\sigma = (2{,}1 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-14}\ \mathrm{cm}^2.$$

(In der Fehlerangabe ist der statistische Fehler und ein systematischer Fehler, der von der ungenauen Kenntnis von N herrührt, enthalten.) Der Wirkungsquerschnitt σ ist etwa um den Faktor 2,5 größer als der Stoßquerschnitt, wie er aus gaskinetischen Messungen (Zähigkeit, Diffusion)[19] ermittelt werden kann.

Eine genauere Vorstellung von dem Relaxationsvorgang kann man sich dadurch verschaffen, daß man die Kopplung der Drehimpulse der beiden Stoßpartner näher betrachtet: Auf Grund von spektroskopischen Untersuchungen ist bekannt, daß ein Hg-Atom im $6\,^1S_0$-Grundzustand mit einem angeregten Hg-Atom verschiedene stabile Molekülzustände zu bilden vermag. So können aus einem metastabilen Hg-Atom im $6\,^3P_2$-Zustand und einem Atom im Grundzustand drei Molekülterme

[19] Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, Bd. 1, S. 325. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1950.

entstehen[20,21]: Für verhältnismäßig große Kernabstände liegt der Hundsche Kopplungstyp c) vor. Der Drehimpuls J der Elektronenhülle des metastabilen Atoms präzediert um die Molekülachse; die Komponente Ω in Richtung der Molekülachse ist mit dem Drehimpuls der Molekülrotation zum Gesamtdrehimpuls des Moleküls gekoppelt. In unserem Fall können dabei die Ω-Werte 0, 1 oder 2 auftreten.

Unter der Annahme, daß jeweils für die Dauer eines Stoßes einer dieser Molekülzustände existiert, kann man die Umorientierung der metastabilen Atome in bezug auf die Richtung des äußeren Magnetfeldes leicht verstehen. Im allgemeinen wird nämlich die Präzession von J um die Kernverbindungslinie der Stoßpartner und die Kopplung an den Bahndrehimpuls der stoßenden Teilchen eine Änderung der Einstellung von J im äußeren Magnetfeld d.h. eine Änderung der magnetischen Quantenzahl m zur Folge haben. Da die oben genannten schwach gebundenen Molekülzustände verhältnismäßig große Gleichgewichtskernabstände aufweisen, muß die Kopplung von J an die Kernverbindungsachse schon bei entsprechend großen Abständen der Stoßpartner erfolgen. Damit wäre die Größe des Wirkungsquerschnittes verständlich.

Die Kopplung der beiden Atome erfolgt dabei über die Bahn des p-Elektrons und nicht über den Spin. Eine Kopplung des Elektronenspins an die Molekülrotation, wie sie z.B. für die Umorientierung von Alkaliatomen im Grundzustand durch Stöße mit Edelgasatomen verantwortlich ist[22], ergibt Umorientierungsquerschnitte, die um viele Größenordnungen kleiner sind. Demnach dürfte auch die Kopplung der bei den ungeraden Isotopen Hg^{199} und Hg^{201} vorhandenen magnetischen Kernmomente an die Molekülbewegung keinen merklichen Einfluß auf σ haben. Der Einfluß des elektrischen Quadrupolmomentes des Hg^{201}-Kerns sollte gegenüber der Wechselwirkung des p-Elektrons mit dem Stoßpartner ebenfalls zu vernachlässigen sein. Dies würde bedeuten, daß für die beiden ungeraden Isotope die Umorientierungswirkungsquerschnitte ungefähr dieselbe Größe haben wie für die geraden Isotope.

Weiterhin ist anzunehmen, daß die Verhältnisse nicht wesentlich anders sind, wenn die Umorientierung der metastabilen Hg-Atome durch Stöße mit Fremdatomen in einem $^1S_0$-Grundzustand erfolgt. Insbesondere sollten die Wirkungsquerschnitte für Stöße mit Edelgasen in derselben Größenordnung liegen wie der hier gemessene Querschnitt σ. Nähere Untersuchungen hierzu werden gegenwärtig durchgeführt.

Herrn Professor Dr. H. Krüger danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein stets förderndes Interesse.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte in dankenswerter Weise die für die Durchführung der Untersuchung erforderlichen Mittel zur Verfügung.

[20] Mrozowski, S.: Z. Physik **104**, 228 (1937); **106**, 458 (1937).

[21] Mrozowski, S.: Rev. Mod. Phys. **16**, 153 (1944).

[22] Bernheim, R.A.: J. Chem. Phys. **36**, 135 (1962).

Lebenslauf

Am 20. November 1931 wurde ich als einziger Sohn des Feinmechanikers Albert Baumann und seiner Ehefrau Luise, geb. Jauchstetter in Neckarsulm geboren. Mein Vater starb im Februar 1936. Nach dem Besuch der Grundschule und der sechsklassigen Oberschule in Neckarsulm trat ich im Jahre 1948 in das Theodor-Heuss-Gymnasium in Heilbronn ein und legte dort im Sommer 1951 die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1951/52 begann ich das Studium der Physik an der Universität Tübingen. Unter Anleitung von Professor Dr. W. Kossel führte ich in den Jahren 1955 und 1956 im Rahmen meiner Diplomarbeit im Physikalischen Institut der Universität Tübingen eine Untersuchung über „Die Konsonanz und Dissonanz bei musikalischen Intervallen und die Ursache der Rauhigkeitsempfindung bei Schwebungen" durch. Im Frühjahr 1957 bestand ich die Wissenschaftliche Prüfung für das Lehramt an höheren Schulen in den Fächern Physik, Mathematik und Chemie, und erwarb im Sommer desselben Jahres das Diplom der Physik.

Im Anschluß daran begann ich unter der Leitung von Professor Dr. H. Krüger mit den Untersuchungen, die den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bilden. Am 16. Juni 1958 wurde mir die Verwaltung einer Assistentenstelle übertragen. Seit 10. Oktober 1958 bin ich mit der Klinikfürsorgerin Lore Baumann, geb. Ohnmacht verheiratet.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren W. Braunbek, E. Kamke, H. Kneser, W. Kossel, H. Krüger, G. Möllenstedt, M. Müller, G. Pickert, W. Rüdorff, H. Wielandt und G. Wittig.